

明 細 書

ゴム組成物及びそれをゴム基材として用いているゴルフボール

産業上の利用分野

- [0001] 本発明は、ゴルフボール、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材及びカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材、防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品、並びに紳士靴、婦人靴、及びスポーツシューズ等の履物などに用いられているゴム組成物であって、特にゴルフボールに用いられるゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールに関する。

背景技術

- [0002] ゴルフボールの基材ゴムとして使用されるポリブタジエンゴムは、一般に高硬度、高反発性、耐衝撃性と共に加工性の優れたものが要求されている。特許文献1には、高硬度、高反発性および耐衝撃性を改善した技術が開示されている。しかしながら、通常ムーニー粘度を高くすると反発性は向上するが加工性が悪化する。さらに、それとは逆に分子量分布を広げると加工性は向上するが反発性が低下する。すなわち、加工性と反発性の改善は、二律背反の関係がある。このため加工性と反発性とを両立させることを目的としたポリブタジエンゴムの改良が、従来から試みられ、種々の提案がなされている。例えば、特許文献2や特許文献3には高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されている。
- [0003] 更に、ゴム物性の異なる2種類のゴムをブレンド使用する方法も開示されている。例えば、特許文献4には低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムと高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムを等が開示されている。
- [0004] 特許文献1:特開2004-43714公報
特許文献2:特開昭63-275356号公報
特許文献3:特開平2-177973号公報
特許文献4:特公平6-80123号公報
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来技術よりも更に高反発性を有し且つ加工性に優れたものが要望されている。そこで、高硬度で高反発性を有し、且つ押出加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物及びそれをゴム基材として用いているゴルフボールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 以上の目的を達成するため、本発明は、融点が180℃以上の沸騰n-ヘキサン不溶分1～9重量%(a)と沸騰n-ヘキサン可溶分99～91重量%(b)からなるムーニー粘度(ML)が35～50のポリブタジエンゴム(A)1～70重量部、及び(A)以外のジエン系ゴム(B)99～30重量部を含むゴム成分に対し、共架橋剤(C)が配合されていることを特徴とするゴム組成物及びそれをゴム基材として用いているゴルフボールに関する。

[0007] 本発明に係るゴム組成物において、前記(a)の沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチックポリブタジエンであり、還元粘度が1.0～3.0、且つ(b)の沸騰n-ヘキサン可溶分の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が3.0～5.0であることが好ましく、前記(b)の沸騰n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度が25～40、且つシス含量が95%以上あることが好ましい。

[0008] また、本発明に係るゴム組成物において、前記(B)のジエン系ゴムの分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～5.0であることが好ましい。

発明の効果

[0009] 以上のように本発明によれば、高硬度で高反発性を有し、且つ押出加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物及びそれをゴム基材として用いているゴルフボールを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明に係るゴム組成物において、ポリブタジエン組成物の(A)は、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分(a)と沸騰n-ヘキサン可溶分(b)からなり、(A)成分のムーニー粘度(ML)は、35～50である。

[0011] ここで、沸騰n-ヘキサン不溶分とは、ポリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサン中で還流したときに不溶分として回収される部分をいい、沸騰n-ヘキサン可溶分は、ポリ

ブタジエンゴムを沸騰 n -ヘキサン中で還流したときに n -ヘキサンに溶解する部分である。

- [0012] 沸騰 n -ヘキサン不溶分の割合は、1～9重量%であり、好ましくは2～7重量%の範囲である。沸騰 n -ヘキサン不溶分の割合が前記よりも少ないと、加工性が低下するという問題がある。一方、沸騰 n -ヘキサン不溶分の割合が前記よりも多い場合は、配合物粘度が高くなり加工性が悪化する場合もあり好ましくない。
- [0013] 沸騰 n -ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンそのもの、及び／又はシンジオタクチック-1, 2-構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。融点は180℃以上、好ましくは190℃以上である。還元粘度は1.0～3.0が好ましい。
- [0014] 沸騰 n -ヘキサン可溶分は、高シス-1, 4-ポリブタジエンそのもの、及び／又は高シス-1, 4-構造を主要な構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。
- [0015] 沸騰 n -ヘキサン可溶分の100℃におけるムーニー粘度(ML_{1+4})は、25～40の範囲が好ましい。25未満であると、反撥弾性が低下するので好ましくない。一方、40を超えると、配合物粘度が高くなり加工性が悪化するという問題がある。
- [0016] 沸騰 n -ヘキサン可溶分の25℃における5%トルエン溶液粘度($T-cp$)は、70～250の範囲が好ましい。
- [0017] 沸騰 n -ヘキサン可溶分の25℃における5%トルエン溶液粘度($T-cp$)とムーニー粘度(ML_{1+4})の比($T-cp/ML$)が2～5、好ましくは2～3である。2未満であると、反撥弾性が低下するので好ましくない。一方、5を超えると、素ゴムのコールドフロー性が大きくなるという問題がある。
- [0018] 沸騰 n -ヘキサン可溶分の重量平均分子量(M_w)は、45万～60万の範囲が好ましい。沸騰 n -ヘキサン可溶分の数平均分子量(M_n)は、10万～30万の範囲が好ましい。沸騰 n -ヘキサン可溶分の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、好ましくは3～5の範囲である。3未満であると、加工性が悪化する場合があり好ましくない。一方、5を超えると、反撥弾性が低下するという問題がある。
- [0019] 沸騰 n -ヘキサン可溶分のシス含量は、95%以上であることが好ましく、97%以上

であることが特に好ましい。95%未満であると、反撥弾性が低下するから好ましくない。

- [0020] 前記のポリブタジエン(A)成分は、二段重合法によって製造できる。二段重合法とは、1, 3-ブタジエンを二段階に分けて重合する方法であり、第1段階でシス-1, 4-重合を行って高シス-1, 4-ポリブタジエン(沸騰n-ヘキサン可溶分)を得、次いで重合を停止することなく引き続いてシンジオタクチック-1, 2重合触媒を投入し、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン(沸騰n-ヘキサン不溶分)を合成し、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に分散したポリブタジエンゴムを得るというものである。又、この逆に、第1段階でシンジオタクチック-1, 2重合を行い、第2段階でシス-1, 4重合を行ってもよい。
- [0021] シス-1, 4重合触媒及びシンジオタクチック-1, 2重合触媒としては、各々公知のものを用いることができる。
- [0022] シス-1, 4重合触媒の例としては、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒やトリアルキルアルミニウム-三弗化硼素-ニッケル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系触媒、トリエチルアルミニウム-四沃化チタニウム系触媒、等のチーグラ-ナッタ系触媒、及びトリエチルアルミニウム-有機酸ネोजウム-ルイス酸系触媒等のランタノイド元素系触媒等が挙げられる。
- [0023] シンジオタクチック-1, 2重合触媒の例としては、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒-ニトリル化合物系触媒等が挙げられる。重合度、重合触媒等の重合条件も公知の方法に従って適宜設定することができる。
- [0024] 前記ポリブタジエン(A)成分は、この他、ブレンド法によっても製造できる。ブレンド法は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンと高シス-1, 4-ポリブタジエンとを予め別々に重合してからブレンドするという方法であるが、各々を溶液の状態でブレンドする溶液ブレンド法その他、パンバリーミキサーや押出混練機等で溶融、混練する溶融ブレンド法も可能である。又、二段重合法で合成したポリブタジエンゴムに、高シス-1, 4-ポリブタジエンやシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンをブレンドしてもよい。

- [0025] 本発明に係るゴム組成物において、前記(B)のジエン系ゴムは、その分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5~5.0であることが好ましく、ジエン系ゴムとしては、例えばポリブタジエンの他に天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴムなどを用いることができる。
- [0026] (A)成分と(B)成分の割合は、(A)1~70重量部、(B)99~30重量部である。(A)成分の割合が1未満になると、押出加工性が悪くなり好ましくない。また、(A)成分の割合が70より大きくなると、反撥弾性が低くなり、好ましくない。
- [0027] 本発明に係るゴム組成物において、ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのままで基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。
- [0028] 前記共架橋剤の配合量は、基材ゴム100重量部に対して10~50重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が前記範囲より少ない場合は、架橋が十分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が前記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。
- [0029] 本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、前記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。
- [0030] このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。
- [0031] このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2~5重量部が

好ましい。ハーパーオキサイド類の配合量が前記範囲より少ない場合は、架橋などを十分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、ハーパーオキサイド類の配合量が前記範囲より多くなると、オーバーキュアー（過架橋）となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。

- [0032] 前記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

実施例

- [0033] 以下に本発明に係るゴム組成物の実施例について具体的に記載する。
- [0034] 融点は示差走査熱量計(DSC)により、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した吸熱曲線のピーク温度により決定した。
- [0035] 還元粘度は沸騰 n -ヘキサン不溶分0.2gを o -ジクロロベンゼン100mlに溶解し、 135°C の温度でウベローデ粘度計にて測定した。
- [0036] ミクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740cm^{-1} 、トランス 967cm^{-1} 、ビニル 910cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。
- [0037] 分子量(M_w , M_n)は、GPC法:HLC-8220(東ソー社製)で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。
- [0038] 素ゴム、配合物のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は、JIS6300に準拠して測定した。
- [0039] 配合物ムーニー粘度は比較例1を100として指数で評価した。指数が小さいほど粘度が低く加工性が良好である。
- [0040] 押出加工性は、MPT(モンサント社製加工性試験機)により、温度 80°C 、ダイ($D=1.5\text{mm}$, $L/D=1$), $50/\text{sec}$ の条件で押出して評価した。
- [0041] ダイスウェルは、ダイと押出物の断面積比を算出し、比較例1を100として指数で評価した。指数が小さいほど寸法安定性が良好である。
- [0042] 表面状態は、押出物を目視で観察し、○良好、△メルトフラクチャーあり、×メルトフラクチャーが激しい、という基準で判定した。

- [0043] 硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど硬度が高い。
- [0044] 10%モジュラス・引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど10%モジュラス・引張強度は高く良好である。
- [0045] 反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど反発弾性が大きく良好である。
- [0046] (実施例1～6、比較例1～4)
- 表1に示すポリブタジエンを用いて、実施例1乃至6、並びに比較例1乃至4に係るゴム組成物を製造し、表2にそれぞれの測定結果を示した。また、実施例2に係るゴム組成物と比較例1に係るゴム組成物について撮影した写真を図1に示す。
- [0047] [表1]

品名	BR230(*1)	BR700(*2)	VCR800(*3)	VCR450(*4)	SPB150(*5)	
ムーニー粘度 (ML)	38	38	40	39	-	(*1)BR230 宇部興産社製 ハイシスポリブタジエンゴム
沸騰n-ヘキサン	不溶分	不溶分	不溶分	不溶分	不溶分	(*2)BR700 宇部興産社製 ハイシスポリブタジエンゴム
	割合(wt%)	-	5.3	3.8	100	(*3)VCR800 宇部興産社製 精強ポリブタジエンゴム
	融点(℃)	-	201	201	150	(*4)VCR450 宇部興産社製 補強ポリブタジエンゴム
	還元粘度	-	2.1	2.1	1.2	(*5)SPB150 特開2004-43714公報のラゴ重合SPB
沸騰n-ヘキサン	ML	38	38	34	35	-
可溶分	Mw(10 ⁴)	63	51	50	51	-
	Mn(10 ⁴)	14	18	13	13	-
	Mw/Mn	4.5	2.8	3.8	3.9	-
	Cis分(%)	98	98	98	98	-

[0048] [表2]

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
BR230	97	90	70	50	-	70	100	-	20	90
BR700	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-
VCR800	3	10	30	50	10	-	-	100	80	-
VCR450	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
SPB150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
配合物ML	100	100	101	102	101	100	100	103	103	112
押出 スクワール	98	97	95	93	97	96	100	89	92	98
表面状態	△	○	○	○	○	○	×	○	○	△
硬度	100	102	105	107	112	105	100	109	107	119
10%モジュラス	101	104	108	112	121	106	100	127	121	145
引張強度	100	103	105	102	100	101	100	107	105	101
反発弾性	100	100	99	98	100	99	100	94	95	94

* その他配合剤

アクリル酸亜鉛 30 川口化学社製 アクターZA
 ZnO 20 酸化亜鉛
 DCP 1 ジクミルペルオキシド

155℃×15minプレス加硫

[0049] 以上のように、実施例1乃至6に係るゴム組成物は、高硬度で高反発性を有し、且つ押出加工性に優れているが、比較例1に係るゴム組成物は、図1に示すように押出物の表面状態が非常に悪く、また、比較例2乃至4に係るゴム組成物は、いずれも反撥弾性が低い。

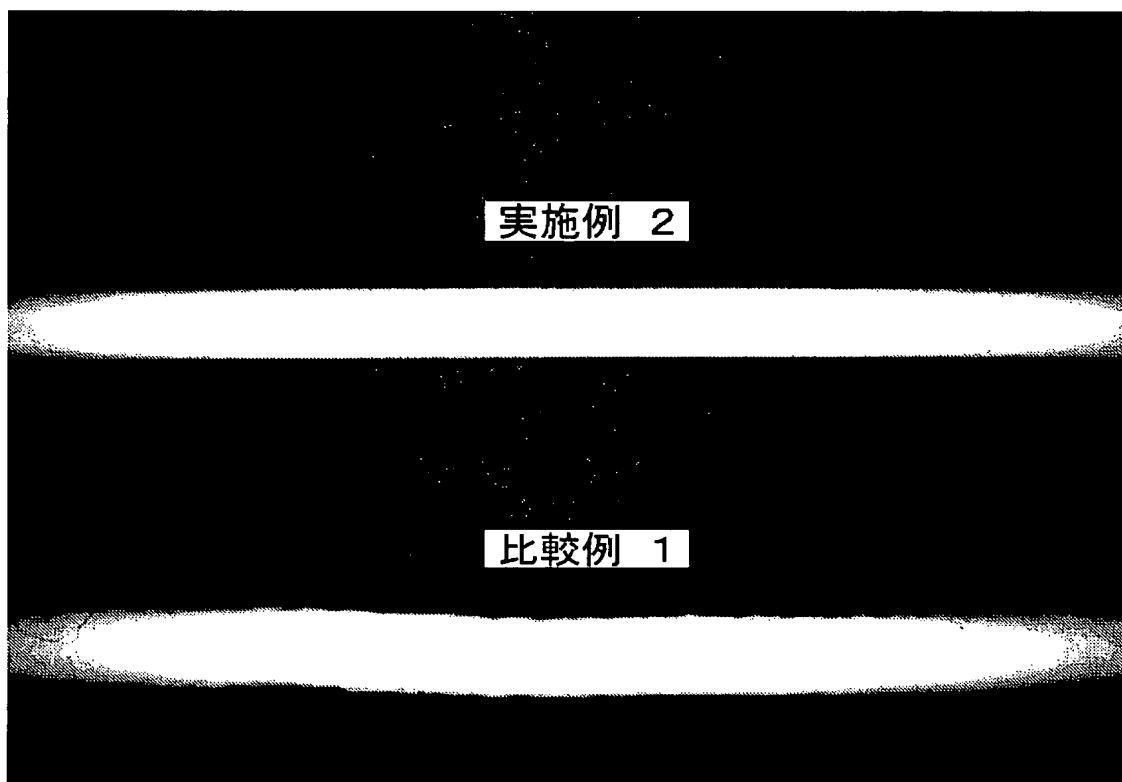
図面の簡単な説明

[0050] [図1]実施例2に係るゴム組成物と比較例1に係るゴム組成物の写真である。

請求の範囲

- [1] 融点が180℃以上の沸騰n-ヘキサン不溶分1～9重量％(a)と沸騰n-ヘキサン可溶分99～91重量％(b)からなるムーニー粘度(ML)が35～50のポリブタジエンゴム(A)1～70重量部、及び(A)以外のジエン系ゴム(B)99～30重量部を含むゴム成分に対し、共架橋剤(C)が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [2] 前記(a)の沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチックポリブタジエンであり、還元粘度が1.0～3.0、且つ(b)の沸騰n-ヘキサン可溶分の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が3.0～5.0であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [3] 前記(b)の沸騰n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度が25～40、且つシス含量が95％以上あることを特徴とする請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [4] 前記(B)のジエン系ゴムの分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～5.0であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のゴム組成物。
。
- [5] 請求項1乃至4いずれか記載のゴム組成物をゴム基材として用いていることを特徴とするゴルフボール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01), A63B37/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08, C08F36/00-36/22, 136/00-136/22, 236/00-236/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-8817 A (Ube Industries, Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0032] (Family: none)	1, 4, 5
A	JP 2004-43714 A (Ube Industries, Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2002-265680 A (Ube Industries, Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2006 (20.02.06)

Date of mailing of the international search report
07 March, 2006 (07.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-73707 A (Ube Industries, Ltd.), 15 April, 1986 (15.04.86), Claims (Family: none)	1-5
E, A	JP 2006-16518 A (JSR Corp.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00 (2006.01), A63B37/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L 9/00- 9/10, C08K 3/00- 13/08, C08F 36/00- 36/22, 136/00-136/22, 236/00-236/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-8817 A (宇部興産株式会社) 2005.01.13, 特許請求の範囲、 0001、0032段落 (ファミリーなし)	1, 4, 5
A	JP 2004-43714 A (宇部興産株式会社) 2004.02.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-265680 A (宇部興産株式会社) 2002.09.18, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2006

国際調査報告の発送日

07.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-73707 A (宇部興産株式会社) 1986. 04. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
E, A	JP 2006-16518 A (J S R株式会社) 2006. 01. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5